

PCT/JP 2004/011429

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03. 8. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

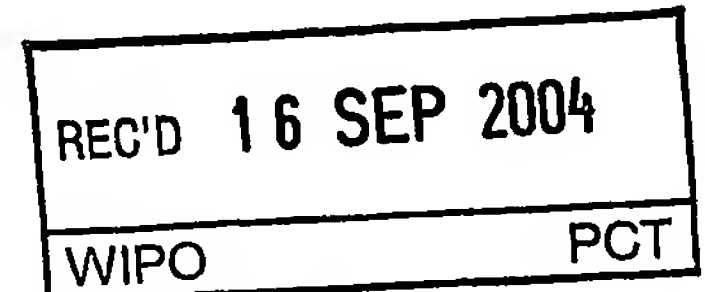
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 0 0 4 1 0
Application Number:

[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 0 0 4 1 0]

出 願 人 トヨタ自動車株式会社
Applicant(s):

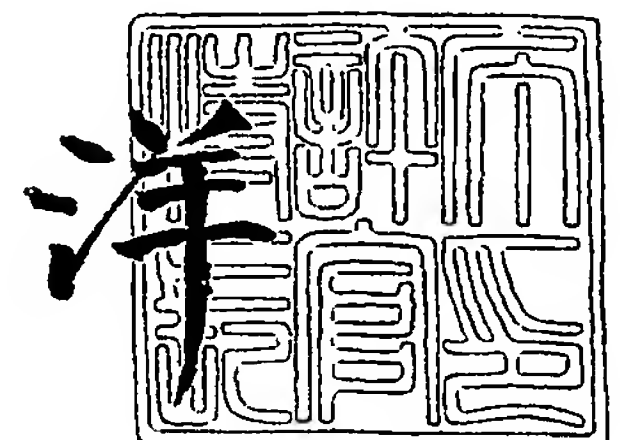


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 9 1 6 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 P000013507
【提出日】 平成15年 8月25日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B01D 53/34
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 鈴木 宏昌
【特許出願人】
 【識別番号】 000003207
 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社
 【代表者】 齋藤 明彦
【代理人】
 【識別番号】 100081776
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大川 宏
 【電話番号】 (052)583-9720
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009438
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくともセリア成分を含む担体と、該担体に担持された貴金属とよりなり、熱容量に対する酸素吸蔵量の値（酸素吸蔵量／熱容量）が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ (g} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K)}$ であることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】

熱容量に対する酸素吸蔵量の値（酸素吸蔵量／熱容量）が $5 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ (g} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K)}$ である請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 3】

少なくともセリア成分を含む担体と、該担体に担持された貴金属とよりなる排ガス浄化用触媒の低温域における浄化能を評価する方法であって、

該触媒の熱容量と酸素吸蔵量を推定し、熱容量に対する酸素吸蔵量の値（酸素吸蔵量／熱容量）が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ (g} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K)}$ の範囲にあるときに低温浄化能に優れると評価することを特徴とする排ガス浄化用触媒の低温浄化能の評価方法。

【請求項 4】

熱容量に対する酸素吸蔵量の値（酸素吸蔵量／熱容量）が $5 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ (g} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K)}$ であるときに低温浄化能にさらに優れると評価する請求項 3 に記載の排ガス浄化用触媒の低温浄化能の評価方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒とその低温浄化能の評価方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくともセリア成分を含む担体に貴金属を担持した排ガス浄化用触媒と、その排ガス浄化用触媒の低温域における浄化能を評価する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、排ガス中のCO及びHCの酸化とNO_xの還元とを同時に行って浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性ハニカム基材にγ-アルミナからなる担体層を形成し、その担体層に白金(Pt)やロジウム(Rh)などの触媒金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】

ところで排ガス浄化用触媒に用いられる担体の条件としては、比表面積が大きく耐熱性が高いことが挙げられ、一般にはアルミナ、ジルコニア、チタニアなどが用いられることが多い。また酸素吸蔵放出能(以下、OSCという)をもつセリア(CeO₂)を助触媒として併用することで、排ガスの雰囲気変動を緩和して浄化能を高めることも行われている。

【0004】

しかしセリアは、高温域において粒成長が生じ易く、担持されている貴金属も粒成長して活性が低下するという問題がある。そのためジルコニアを加えて安定化させ、耐熱性が向上したCeO₂-ZrO₂複合酸化物(固溶体)を担体として用いることも行われている。

【0005】

例えば特開平08-215569号公報には、金属アルコキシドから調製されたCeO₂-ZrO₂複合酸化物を用いる技術が開示されている。金属アルコキシドからゾルゲル法により調製されたCeO₂-ZrO₂複合酸化物は、CeとZrとが原子又は分子レベルで複合化されて固溶体となっているため、耐熱性が向上し初期から耐久後まで高いOSCが確保される。

【0006】

CeO₂-ZrO₂複合酸化物に貴金属を担持した触媒では、アルミナなどに貴金属を担持した触媒に比べて貴金属の粒成長が生じにくいという利点がある。一方CeO₂-ZrO₂複合酸化物のみを担体とした触媒では、アルミナなどに貴金属を担持した触媒に比べて高温域の浄化能が低いという問題がある。そこで、CeO₂-ZrO₂複合酸化物とアルミナなどの多孔質酸化物との混合物を担体とすることが行われている。

【0007】

例えば特開2000-176282号公報には、CeO₂-ZrO₂固溶体にさらに希土類元素の酸化物を複合化した酸化物固溶体と、アルミナなどの多孔質酸化物との混合物を担体とし、その少なくとも一方に貴金属を担持してなる排ガス浄化用触媒が記載されている。この排ガス浄化用触媒によれば、高いOSCが発現され、かつ耐久試験後のOSCの低下が抑制されているので、浄化能の耐久性に優れている。

【特許文献1】 特開平08-215569号

【特許文献2】 特開2000-176282号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

CeO₂-ZrO₂固溶体とアルミナなどの多孔質酸化物との混合物を担体とした従来の排ガス浄化用触媒においては、貴金属の粒成長をより抑制するためにはCeO₂-ZrO₂固溶体の配合量を多くするのが望ましい。ところがCeO₂-ZrO₂固溶体の配合量を多くすると、低温域における浄化能が低下することが明らかとなった。

【0009】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、セリア成分を含む担体に貴金属

を担持した排ガス浄化用触媒において、セリア成分を含む酸化物の配合量をできるだけ多くして貴金属の粒成長を抑制するとともに、低温域における浄化能の低下を抑制することを目的とする。

【0010】

また本発明のもう一つの目的は、セリア成分を含む担体に貴金属を担持した排ガス浄化用触媒の低温浄化能を容易かつ確実に評価できるようにすることにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、少なくともセリア成分を含む担体と、担体に担持された貴金属とよりなり、熱容量に対する酸素吸蔵量の値（酸素吸蔵量／熱容量）が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ (g} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K)}$ であることにある。熱容量に対する酸素吸蔵量の値（酸素吸蔵量／熱容量）が $5 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ (g} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K)}$ であることが特に好ましい。

【0012】

また本発明の排ガス浄化用触媒の低温浄化能の評価方法の特徴は、少なくともセリア成分を含む担体と、担体に担持された貴金属とよりなる排ガス浄化用触媒の低温域における浄化能を評価する方法であって、触媒の熱容量と酸素吸蔵量を推定し、熱容量に対する酸素吸蔵量の値（酸素吸蔵量／熱容量）が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ (g} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K)}$ の範囲にあるときに低温浄化能に優れると評価することにある。熱容量に対する酸素吸蔵量の値（酸素吸蔵量／熱容量）が $5 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ (g} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K)}$ であるときに、低温浄化能にさらに優れると評価することが望ましい。

【発明の効果】

【0013】

すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、低温域における浄化能に優れ、耐久性にも優れている。また本発明の評価方法によれば、低温浄化能を容易かつ確実に評価することができ、排ガス浄化用触媒の設計及び開発に要する工数を大きく低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の低温浄化能の評価方法では、排ガス浄化用触媒の熱容量に対する酸素吸蔵量の値（酸素吸蔵量／熱容量）が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ (g} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K)}$ であるときに、低温浄化能に優れていると評価される。したがって酸素吸蔵量／熱容量の値がこの範囲である本発明の排ガス浄化用触媒は、低温域における活性が高く、エンジン始動時などにおいて高い浄化能を示す。そして酸素吸蔵量／熱容量の値が上記範囲となる範囲でセリア成分を増量することで、高い OSC が発現されるとともに貴金属の粒成長を抑制できるので、耐熱耐久性が大きく向上する。

【0015】

セリア成分を含む酸化物としては、 CeO_2 、 $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ 複合酸化物（固溶体）、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2\text{—ZrO}_2$ 複合酸化物などが例示される。またこれらに対し、希土類元素から選ばれる少なくとも一種の添加元素の酸化物をさらに複合化した複合酸化物を用いることも好ましい。このような添加元素の酸化物を複合化することで、耐熱性が向上するとともに OSC がさらに向上する。

【0016】

セリア成分を含む酸化物として $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ 複合酸化物などを用いる場合、 Ce/Zr 原子比は $1/9 \sim 9/1$ の範囲が実用的であり、 $3/7 \sim 7/3$ とするのが特に好ましい。Ce 元素がこの範囲より少ないと OSC の絶対量が不足し、Zr 元素がこの範囲より少ないと耐熱安定性が低下するようになる。

【0017】

また上記した添加元素としては、La、Pr、Nd、Sm などが好ましく用いられるが、La 及び Pr の少なくとも一方が特に好ましい。この添加元素の添加量は、セリア成分を含む酸化物

に対して、酸化物として 5~20重量%の範囲とするのが好ましい。添加量がこの範囲より少ないと添加した効果が得られず、この範囲より多く添加しても効果が飽和するとともにセリア成分が相対的に減少することで浄化能が低下するようになる。

【0018】

本発明の排ガス浄化用触媒に用いられる担体は、セリア成分を含むものであり、上記したセリア成分を含む酸化物のみから構成してもよいし、アルミナなど他の酸化物と混合して構成することも好ましい。アルミナなどの多孔質酸化物を混合することで高温域における浄化能が向上するため、低温域から高温域まで安定した活性が発現される。またアルミナなどの酸化物を混合することで、熱による膨張・収縮の度合いが小さくなり、担体基材からコート層が剥離するような不具合も防止することができる。

【0019】

セリア成分を含む酸化物は熱容量が比較的大きく、アルミナなどの多孔質酸化物は熱容量が比較的小さい。また酸素吸蔵量は、セリア成分を含む酸化物のみに値がある。したがって触媒の酸素吸蔵量/熱容量の値を上記範囲とするには、セリア成分を含む酸化物とアルミナなどの多孔質酸化物との混合量で調整することが好ましい。

【0020】

CeO₂-ZrO₂複合酸化物などの複合酸化物、あるいは添加元素の酸化物が複合化された複合酸化物は、アルコキシド法、共沈法などによって製造することができる。中でも共沈法は、アルコキシド法などに比べて原料コストが安価であるため、得られる複合酸化物も安価となる利点があり、複合酸化物の製造に広く用いられている。

【0021】

上記担体に担持される貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Irなどの白金族貴金属の一種又は複数種を用いることができる。中でも活性の高いPt及びRhの両方を担持するのが好ましい。またアルミナなど他の酸化物が混合された担体の場合には、貴金属は主としてセリア成分を含む酸化物に担持するのが好ましい。このようにすれば、高温時の貴金属の粒成長をより抑制でき、耐熱耐久性が向上する。なお貴金属の担持量は、担体に対して 0.1~10重量%の範囲が適当である。

【0022】

触媒の熱容量を推定するには、貴金属の担持量はきわめて少ないのでその熱容量は無視することができ、担体の熱容量を推定すればよい。担体の熱容量は、含まれる酸化物種のそれぞれの熱容量が公知であるので、各酸化物の含有比率がわかれば計算によって推定することができる。また酸素吸蔵量は、セリア成分の含有量のみならず担持されている貴金属種やその担持量によっても異なるので、実際に測定することで推定するのが好ましい。酸素吸蔵量の測定は、触媒入りガス中の酸素濃度と出ガス中の酸素濃度とを検出することで、容易に行うことができる。

【実施例】

【0023】

以下、試験例により本発明を具体的に説明する。

【0024】

(触媒 1)

先ず市販のCeO₂-ZrO₂固溶体粉末を 2 種類用意した。これらの固溶体は、以下に示すように各酸化物の組成比が異なり、区別するためにCeO₂がZrO₂より多い固溶体をCe-Zr固溶体といい、ZrO₂がCeO₂より多い固溶体をZr-Ce固溶体という。

【0025】

Ce-Zr固溶体 (CeO₂:ZrO₂: Pr₂O₅: La₂O₃=60:30:5:5)

Zr-Ce固溶体 (CeO₂:ZrO₂: Pr₂O₅: La₂O₃=30:60:5:5)

Ce-Zr固溶体の粉末 200 g に所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、蒸発乾固後 500℃で焼成してPtを 1.5 g 担持した。

【0026】

Zr-Ce固溶体の粉末 120 g に所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を含浸させ、蒸発

乾固後 500℃で焼成してRhを 0.4 g 担持した。

【0027】

得られた2種類の触媒粉末をそれぞれ全量混合し、さらにアルミナ粉末40 g と、アルミナゾル（アルミナ固形分で20 g）と、水適量を混合してスラリーを調製した。そしてコーディエライト製の体積 1 L のハニカム基材をスラリー中に浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吸引除去し、乾燥後 250℃で焼成してコート層を形成し触媒 1 を調製した。コート層の組成を表 1 に示す。

【0028】

（触媒 2 ～ 8）

コート層の組成が表 1 に示す値となるように、触媒 1 と同様のCe-Zr固溶体粉末及びZr-Ce固溶体粉末を用いたこと以外は触媒 1 と同様にして、それぞれの触媒を調製した。

【0029】

（触媒 9）

Ce-Zr固溶体粉末及びZr-Ce固溶体粉末として下記の組成のものを用いたこと以外は触媒 3 と同様にして、触媒 9 を調製した。

【0030】

Ce-Zr固溶体 (CeO₂ : ZrO₂ : Pr₂O₅ : La₂O₃ = 55 : 35 : 5 : 5)

Zr-Ce固溶体 (CeO₂ : ZrO₂ : Pr₂O₅ : La₂O₃ = 25 : 65 : 5 : 5)

（触媒10）

Ce-Zr固溶体粉末及びZr-Ce固溶体粉末として下記の組成のものを用いたこと以外は触媒 3 と同様にして、触媒10を調製した。

【0031】

Ce-Zr固溶体 (CeO₂ : ZrO₂ : Pr₂O₅ : La₂O₃ = 70 : 20 : 5 : 5)

Zr-Ce固溶体 (CeO₂ : ZrO₂ : Pr₂O₅ : La₂O₃ = 35 : 55 : 5 : 5)

<試験例>

【0032】

【表 1】

触媒	コート層組成 (g/L)			コート層の 熱容量 (J/K)	特 性 値		
	Ce-Zr固溶体	Zr-Ce固溶体	アルミナ		酸素吸蔵量 (g)	酸素吸蔵量/熱容量	HC50%到達時間 (秒)
1	200	120	40	132.6	1.30	9.80×10^{-3}	19
2	180	100	40	115.8	1.00	8.64×10^{-3}	18
3	150	80	40	95.0	0.60	6.32×10^{-3}	15
4	120	60	40	74.3	0.35	4.71×10^{-3}	16
5	100	40	40	57.5	0.20	3.48×10^{-3}	18
6	150	40	40	77.4	0.45	5.81×10^{-3}	15
7	250	40	40	117.4	1.35	11.50×10^{-3}	28
8	120	100	40	91.9	0.69	7.51×10^{-3}	15.5
9	150	80	40	95.1	0.52	5.47×10^{-3}	15.5
10	150	80	40	93.0	0.65	6.99×10^{-3}	15

【0033】

上記したそれぞれの触媒におけるコート層の熱容量を計算によって求め、結果を表1に示す。

【0034】

次に、各触媒を 4.3L のガソリンエンジンを搭載したエンジンベンチの排気系にそれぞれ配置し、触媒床温1000℃で 100時間の耐久処理を行った。耐久処理後の各触媒を上記したエンジンベンチの排気系にそれぞれ配置し、触媒床温 670℃の条件で A/Fを特定の周期で振動させた排ガスを流し、触媒の上流側に配置された A/Fセンサと下流側に配置された O₂センサの信号変化から酸素吸蔵量を測定した。結果を表1に示す。また酸素吸蔵量/熱容量の値を算出し、表1に示す。

【0035】

さらに、耐久処理後の各触媒を上記したエンジンベンチの排気系にそれぞれ配置し、触媒床温50℃とし、そこへ 400℃の排ガスを導入して、HC浄化率を時間とともに測定した。そしてHC浄化率が50%となるまでに要した時間（HC50%到達時間）をそれぞれ算出し、結果を表1に示す。

【0036】

図1に、各触媒における酸素吸蔵量/熱容量の値とHC50%到達時間とをプロットして示す。図1より、酸素吸蔵量/熱容量の値が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3}$ ($\text{g} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K}$) の範囲であれば、HC50%到達時間が18秒未満であり、耐久処理後において低温域におけるHC浄化能に優れていることが明らかである。さらに酸素吸蔵量/熱容量の値が $5 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3}$ ($\text{g} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K}$) であれば、HC50%到達時間が16秒未満となり、耐久処理後において低温域におけるHC浄化能に特に優れていることが明らかである。なお耐久処理後に高い浄化率が発現される触媒であれば、耐久処理前の初期においても高い浄化率が発現されることはない。

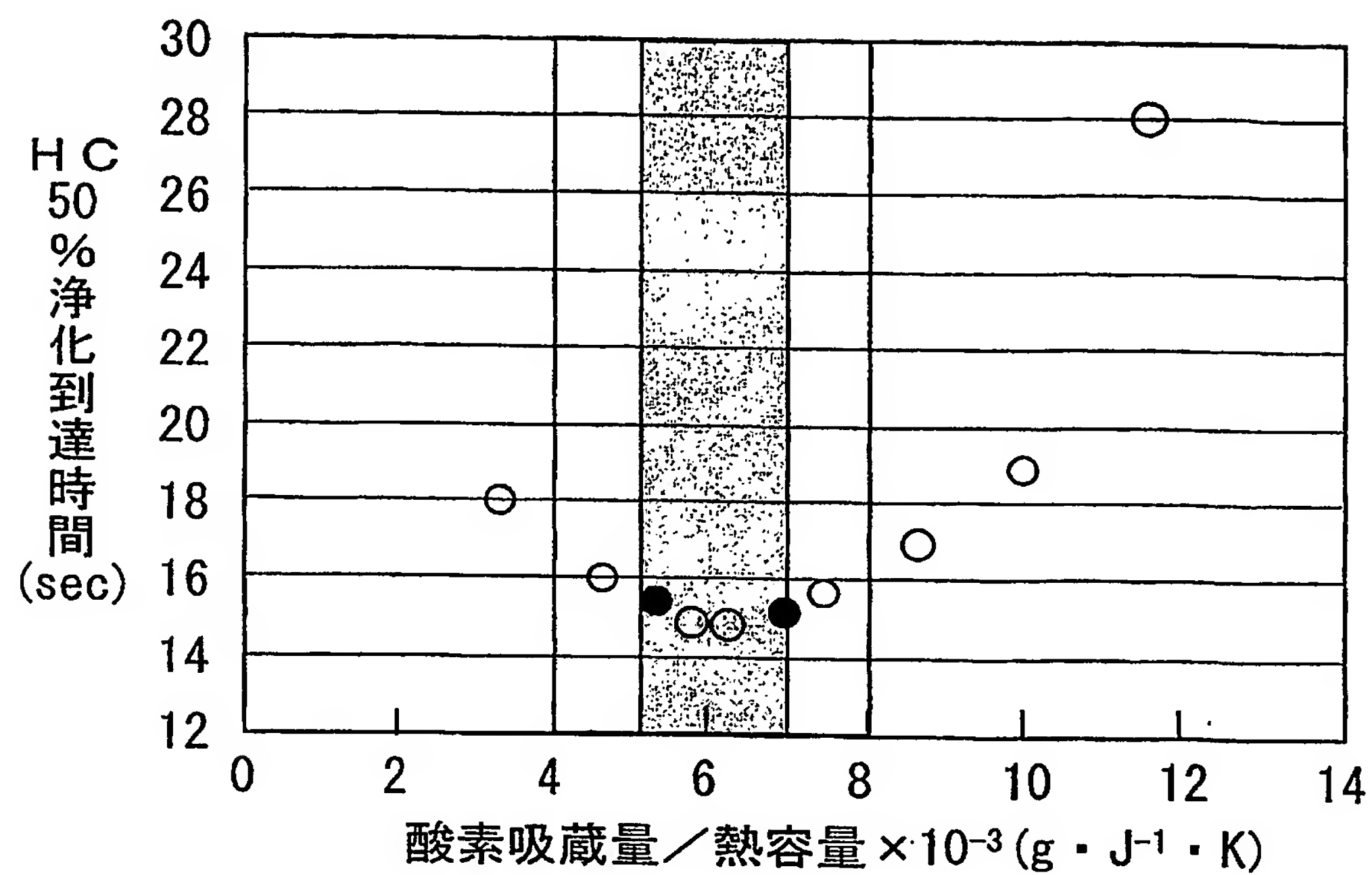
【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】試験例に用いた各触媒の酸素吸蔵量/熱容量の値とHC50%到達時間との関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温域における浄化能の低下を抑制する。

【解決手段】 少なくともセリア成分を含む担体と、担体に担持された貴金属とよりなる排ガス浄化用触媒において、熱容量に対する酸素吸蔵量の値（酸素吸蔵量／熱容量）を $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ (g} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K)}$ とした。

熱容量に対する酸素吸蔵量の値（酸素吸蔵量／熱容量）が $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ (g} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K)}$ の範囲にあるときに低温浄化能に優れる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 0 0 4 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日.

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.